

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-126366

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 7/24

5 1 1

G 1 1 B 7/24

5 1 1

C 2 2 C 12/00

C 2 2 C 12/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-290999

(22) 出願日

平成9年(1997)10月23日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 古谷 一之

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 勝

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 藤井 昌

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外3名)

(54) 【発明の名称】 相変化型光記録媒体

(57) 【要約】

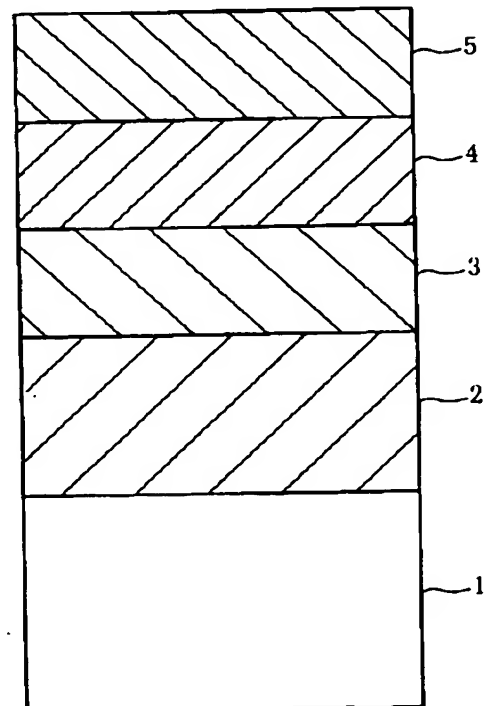
【課題】記録層に非晶質状態の記録マークを形成することにより記録を行う相変化型光記録媒体において、マークエッジ記録において再生信号のジッターを十分に小さくする。

【解決手段】記録層3は、アンチモン (S b)、テルル (T e)、ゲルマニウム (G e)、およびインジウム (I n) を含み、下記の (1) 式で示す組成を有するものとする。

$(I n S b)_a (S b_{(100-x-y)} T e_x G e_y)$

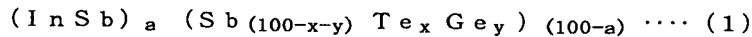
$(100-a) \cdots (1)$

(但し、 $40 < x < 60$ 、 $10 < y < 30$ 、 $2 < a < 30$ )



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基板の一方の面側に、光照射により結晶-非晶質間の相変化が生じる記録層を含む一層以上の薄膜層が積層され、記録層に非晶質状態の記録マークを形成することにより記録を行う相変化型光記録媒体



(但し、 $40 < x < 60$ 、 $10 < y < 30$ 、 $2 < a < 30$ )

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により少なくとも情報の記録および再生を行う相変化型光記録媒体に関し、特に、記録密度の高いマークエッジ記録において優れた特性を得るための技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、光記録媒体は、高度情報化社会における記録媒体の中心的役割を担うものとして注目され、積極的に研究が進められている。特に、円板状の基板を用いる光ディスクは、今後のマルチメディアの普及に伴い、最も有力な記録媒体として特に注目されている。

【0003】このような光ディスクには、コンパクトディスクやレーザディスクに代表される再生専用型、ユーザーによる情報の書き込みが可能な追記型、情報の書き換えが可能な書換可能型の三種類がある。このうち、追記型および書換可能型の光ディスクとしては、光照射により結晶-非晶質間の相変化が生じる材料で記録層を形成した相変化型光ディスクが現在特に注目されている。

【0004】相変化型光ディスクにおける記録は、結晶状態の記録層上に強いレーザ光を照射して記録層を一旦溶融してから急冷することにより非晶質状態の記録マークを形成するか、逆に、非晶質の記録層上に比較的弱いレーザ光を照射して記録層を結晶化温度以上に昇温した後徐冷して結晶状態の記録マークを形成することにより行う。

【0005】そして、記録層の光学特性が結晶状態と非晶質状態とで異なることを利用して再生を行う。例えば、記録層が結晶化温度以上に昇温されない程度のかなり弱いレーザ光を照射して、面内の反射率の変化を測定すれば、記録マークが形成されている部分と形成されていない部分とで反射率が異なるため、再生信号を反射率の変化として得ることができる。

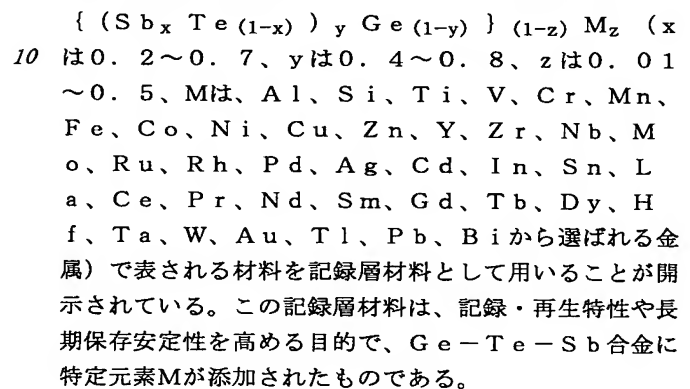
【0006】相変化型光ディスクの記録層材料としては、従来より、 $Sb-Te-Ge$ 合金や $TeO_x$ などが用いられてきた。特に、 $Sb-Te-Ge$ 合金は、 $Sb$ 、 $Te$ 、 $Ge$ の組成比を適当に選ぶことにより、記録特性や非晶質状態の安定性等の光ディスクの記録層として求められる特性を満足できるため、これまでに広く用いられてきた。

【0007】また、 $Ge-Te-Sb$ 合金に種々の元素

において、

記録層は、アンチモン( $Sb$ )、テルル( $Te$ )、ゲルマニウム( $Ge$ )、およびインジウム( $In$ )を含み、下記の(1)式で示す組成を有することを特徴とする相変化型光記録媒体。

を添加した材料で記録層を構成する提案も各種なされている。例えば、特公平7-25200号公報には、



20 【0008】特開平7-323666号公報には、 $Se$ 、または $Se$ とハロゲン元素およびアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1元素とを、所定範囲内の比率で $Sb-Ge-Te$ 合金に含有させた材料を記録層材料として用いることが開示されている。この記録層材料は、記録・再生特性や長期保存安定性を高める目的で、 $Ge-Te-Sb$ 合金に特定元素が添加されたものである。

【0009】特開平8-127176公報には、 $Cr$ 、 $Ag$ 、 $Ba$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Pt$ 、 $Si$ 、 $Sr$ 、 $Au$ 、 $Cd$ 、 $Cu$ 、 $Li$ 、 $Mo$ 、 $Mn$ 、 $Zn$ 、 $Al$ 、 $Fe$ 、 $Pb$ 、 $Na$ 、 $Cs$ 、 $Ga$ 、 $Pd$ 、 $Bi$ 、 $Sn$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $In$ 、およびランタノイド元素から選ばれる少なくとも1つの元素を、所定範囲内の比率で $Sb-Ge-Te$ 合金に含有させた材料を記録層材料として用いることが開示されている。この記録層材料は、記録・消去の繰り返し特性を改善する目的で、 $Ge-Te-Sb$ 合金に特定元素が添加されたものである。

【0010】一方、近年では、光ディスクの大容量化に伴い、記録方式として、従来のマークポジション記録に代えてマークエッジ記録を採用することにより、高密度記録を行うようになってきた。ここで、マークポジション記録では記録マークの中央に記録信号を対応させるが、マークエッジ記録では記録マークの両端に記録信号を対応させる。そのため、マークエッジ記録では、記録マークの両端位置を厳密に制御する必要があり、その位置ズレが大きいと再生信号のジッターが大きくなる。

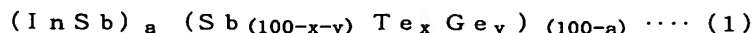
## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の各提案に開示された記録層材料は、記録・再生特性や長期保存安定性を高める、または記録・消去の繰り返し特

性を改善するという点では優れているが、マークエッジ記録を意識して開発されたものではなく、マークエッジ記録において再生信号のジッターを十分に小さくすることはできないという問題点があった。

【0012】本発明は、このような従来技術の未解決の問題点に着目してなされたものであり、マークエッジ記録において再生信号のジッターを十分に小さくすることのできる相変化型光記録媒体を提供することを課題とする。

【0013】

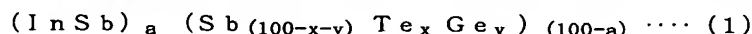


(但し、 $40 < x < 60$ 、 $10 < y < 30$ 、 $2 < a < 30$ )

Sb-Te-Ge合金のみで構成されている記録層に対して、記録マークの形成を記録層の非晶質化により行うと、記録マーク(非晶質部分)の周囲に、未記録部(結晶部分)の結晶より粒径の大きな結晶(粗大結晶粒)がリング状に形成される。このことは、本発明者等が透過型電子顕微鏡を用いて観察した結果、分かったことである。

【0014】ここで、非晶質化による記録マークの形成は、記録層の記録マーク形成部分を溶融した後に急冷して非晶質化することにより行われるが、冷却の際に、溶融部分の縁部(非溶融部分との境界部)は非晶質化に必要な冷却速度が得られずに再結晶化されるため、前述のようなリング状の粗大結晶粒が記録マークの周囲に形成されると考えられる。

【0015】そして、この粗大結晶粒は、記録マークの



(但し、 $40 < x < 60$ 、 $10 < y < 30$ 、 $2 < a < 30$ )

aが2以下であると、InSb添加による前述の作用(リング状の粗大結晶粒を形成させない作用)が実質的に得られないため、ジッターが低減されない。aが30以上であると、InSbの添加量が多すぎて、記録前に記録層全面を結晶化することが著しく困難となるため、非晶質の記録マークが形成できなくなる。

【0018】また、xが40以下である場合およびxが60以上である場合は、加熱による吸収係数の変化が小さく、結晶状態と非晶質状態とで十分なコントラストが得られないため、信号品質が低下する。yが10以下となると、結晶化温度が著しく低くなるため、非晶質部分の安定性に問題を生じる。yが30以上となると、記録に必要なレーザパワーが急激に増加する。

【0019】本発明の相変化型光記録媒体は、記録層に非晶質状態の記録マークを形成することにより記録を行う相変化型光記録媒体であって、1回のみ記録可能な追記型、および2回以上の記録や消去も可能な書換可能型のいずれもが含まれる。

【0020】本発明の相変化型光記録媒体において、記

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、透明な基板の一方の面側に、光照射により結晶-非晶質間の相変化が生じる記録層を含む一層以上の薄膜層が積層され、記録層に非晶質状態の記録マークを形成することにより記録を行う相変化型光記録媒体において、記録層は、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)、およびインジウム(In)を含み、下記の(1)式で示す組成を有することを特徴とする相変化型光記録媒体を提供する。

10

端部の形状を凸凹にするとともに、記録マーク毎に異なった形状で発生するため、記録マークの前端および後端の位置ズレが大きくなる。その結果、再生信号のジッターが大きくなる。

【0016】これに対して、本発明の相変化型光記録媒体では、記録層をSb-Te-Ge合金とInSbとの混合組成とすることにより、記録マークの形成を記録層の非晶質化により行った場合に、前述のような溶融部分

20 の縁部の再結晶化が生じない。そのため、記録マーク

(非晶質部分)の周囲にリング状の粗大結晶粒が形成されない。その結果、前述のようなリング状の粗大結晶粒の存在に起因する、記録マークの前端および後端の位置ズレが生じないため、再生信号のジッターが小さくなる。

【0017】本発明の相変化型光記録媒体において、Sb-Te-Ge合金とInSbとで構成される記録層の組成は、下記の(1)式で示すものに限定される。

30 記録層の成膜方法は特に限定されないが、例えばSb

$(100-x-y) Te_x Ge_y$ 合金からなるターゲットとInSbからなるターゲットとを用い、共スパッタ法により成膜できる。また、 $Sb_{(100-x-y)} Te_x Ge_y$ 合金とInSbとがa:(100-a)の比率で混合された混合物からなるターゲットを使用したスパッタリング法によっても成膜できる。

【0021】本発明の相変化型光記録媒体の記録層の膜厚としては、50Å以上400Å以下が望ましい。記録層膜厚が50Åより薄い場合には、結晶状態と非晶質状態との反射率差が小さくなり信号品質が低下する。記録層膜厚が400Åより厚い場合には、記録層を溶融するのに要するレーザパワーが大きくなり、記録感度が低下する。

【0022】本発明の相変化型光記録媒体に用いられる基板材料としては、ガラス、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂等の透明材料が挙げられる。これらの中でポリカーボネート樹脂およびアクリル樹脂が光学的特性面で好適である。

50 【0023】本発明の相変化型光記録媒体の薄膜層構成

としては、例えば図1に示すように、記録層3の基板1とは反対側の面に反射層5を有し、記録層3と基板1との間に第1の誘電体層2、記録層3と反射層5との間に第2の誘電体層4を有する構成(4層構造)が挙げられる。さらには、第1の誘電体層2と基板1との間に金属干渉層を有する5層構造等が挙げられる。

【0024】誘電体層の材料としては、公知の誘電体材料が使用可能であり、 $ZnS$ 、 $SiO_2$ 、 $SiN$ 、 $AlN$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 等の金属硫化物、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属セレン化物、またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0025】反射層の材料としては、公知の材料が使用でき、 $Al$ 、 $Au$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ 等やこれらの合金、またはこれらの金属や合金に少量の元素を添加したものなどが挙げられる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を、具体的な実施例により詳細に説明する。

【実施例1】案内溝を設けた清浄なポリカーボネート製の基板(厚さ0.6mm、溝幅0.75 $\mu m$ 、溝深さ700Å)1上に、膜厚200nmの $ZnS-SiO_2$ ( $SiO_2$ 含有率20mol%)からなる第1の誘電体層2、膜厚25nmの $(InSb)_{8.7}(Sb_{25.3}Te_{56.6}Ge_{18.1})_{91.3}$ からなる記録層3、膜厚12nmの $ZnS-SiO_2$ ( $SiO_2$ 含有率20mol%)からなる第2の誘電体層4、膜厚100nmの $AlTi$ 合金からなる反射層5を、スパッタリング法により順次積層することにより、図1に示す層構造の相変化型光ディスクを作製した。次いで、この相変化型光ディスクの反射層5の上面を、紫外線硬化樹脂で被覆し、紫外線を照射することにより樹脂層を形成した。

【0027】なお、記録層3の成膜は、所定組成の $SbTeGe$ 合金ターゲットと $InSb$ ターゲットとを用い、共スパッタ法により行った。まず、この相変化型光ディスクの全面に、波長850nmの半導体レーザを照射することにより記録層の全面を結晶化させた。

【0028】次に、このディスクを駆動装置にかけて線速度6m/sで回転させながら、8-16変調方式により符号化されたランダムパターン(3T信号~14T信号を含む、最短マーク長0.615 $\mu m$ )をマークエッジ方式で記録した。使用したレーザ光の波長は680nm、対物レンズのNAは0.6であり、レーザ光の強度を、ピークパワー10.0mWとバイアスパワー1mWとの間で、図2に示すように変調させたマルチパルス照射した。図2に示すように、各信号毎のマルチパルスは、パルス幅およびパルス間隔が0.5Tw(Tw:ウィンドウ幅)であり、パルス発光開始の遅延が0.5Twであり、発光終了が信号後端から1Tw手前である。このように各信号毎にマルチパルスを照射することにより、記録マークの長さ方向における温度分布が均一にな

る。

【0029】次に、この記録信号をリードパワー1mWで再生して、再生信号から両エッジのジッターを測定し、ウィンドウ幅に対するジッターの割合を計算したところ、4.0%であった。

【実施例2】記録層3の組成を $(InSb)_{12}(Sb_{25.3}Te_{56.6}Ge_{18.1})_{88}$ としたこと以外は前記実施例1と同じ相変化型光ディスクを、前記と同様の手順で作製した。得られた相変化型光ディスクに対して、前記と同様にして記録層全面の結晶化を行った後、前記と同様にして同じランダムパターンの記録を行った。

【0030】この記録信号をリードパワー1mWで再生して、再生信号から両エッジのジッターを測定し、ウィンドウ幅に対するジッターの割合を計算したところ、3.7%であった。

【実施例3】記録層3の組成を $(InSb)_{6.5}(Sb_{25.3}Te_{56.6}Ge_{18.1})_{93.5}$ としたこと以外は前記実施例1と同じ相変化型光ディスクを、前記と同様の手順で作製した。得られた相変化型光ディスクに対して、前記と同様にして記録層全面の結晶化を行った後、前記と同様にして同じランダムパターンの記録を行った。

【0031】この記録信号をリードパワー1mWで再生して、再生信号から両エッジのジッターを測定し、ウィンドウ幅に対するジッターの割合を計算したところ、4.3%であった。

【比較例1】記録層3の組成を $Sb_{25.3}Te_{56.6}Ge_{18.1}$ としたこと以外は前記実施例1と同じ相変化型光ディスクを、前記と同様の手順で作製した。得られた相変化型光ディスクに対して、前記と同様にして記録層全面の結晶化を行った後、前記と同様にして同じランダムパターンの記録を行った。

【0032】この記録信号をリードパワー1mWで再生して、再生信号から両エッジのジッターを測定し、ウィンドウ幅に対するジッターの割合を計算したところ、5.7%であった。

【比較例2】記録層3の組成を $(InSb)_{50}(Sb_{25.3}Te_{56.6}Ge_{18.1})_{50}$ としたこと以外は前記実施例1と同じ相変化型光ディスクを、前記と同様の手順で作製した。得られた相変化型光ディスクの前面に波長850nmの半導体レーザを照射することにより、記録層の全面を結晶化させようとしたが、半導体レーザのパワーやディスク回転数等を調整しても、記録層の全面を均一に結晶化させることはできなかった。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の相変化型光記録媒体によれば、記録層を $Sb-Te-Ge$ 合金と $InSb$ との所定比率での混合組成とすることにより、記録密度の高いマークエッジ記録において、再生信号のジッターを十分に小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

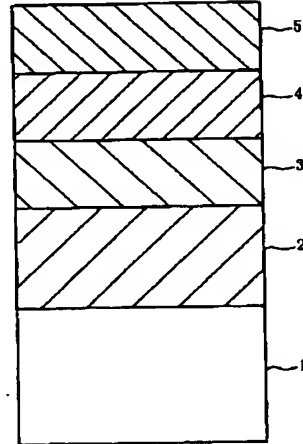
【図 1】本発明の一実施形態に相当する相変化型光記録媒体の層構造を示す断面図である。

【図 2】実施形態において記録した信号の波形と、記録に使用したレーザ光の変調波形（マルチパルス）を示す波形図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第 1 の誘電体層（薄膜層）
- 3 記録層
- 4 第 2 の誘電体層（薄膜層）
- 5 反射層（薄膜層）

【図 1】



【図2】

